

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2023年5月4日 (04.05.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/072117 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01J 29/03 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2022/127557
- (22) 国际申请日: 2022年10月26日 (26.10.2022)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202111278954.5 2021年10月31日 (31.10.2021) CN
- (71) 申请人: 中国石油化工股份有限公司 (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区朝阳门北大街22号, Beijing 100728 (CN)。中石化(大连)石油化工研究院有限公司 (SINOPEC DALIAN RESEARCH INSTITUTE OF PETROLEUM AND PETROCHEMICALS CO., LTD.) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市旅顺口区南开街96-1号, Liaoning 116045 (CN)。
- (72) 发明人: 刘丽 (LIU, Li); 中国辽宁省大连市旅顺口区南开街96-1号, Liaoning 116045 (CN)。杨成敏 (YANG, Chengmin); 中国辽宁省大连市旅顺口区南开街96-1号, Liaoning 116045 (CN)。郑步梅 (ZHENG, Bumei); 中国辽宁省大连市旅顺口区南开街96-1号, Liaoning 116045 (CN)。郭

蓉 (GUO, Rong); 中国辽宁省大连市旅顺口区南开街96-1号, Liaoning 116045 (CN)。段为宇 (DUAN, Weiyu); 中国辽宁省大连市旅顺口区南开街96-1号, Liaoning 116045 (CN)。姚运海 (YAO, Yunhai); 中国辽宁省大连市旅顺口区南开街96-1号, Liaoning 116045 (CN)。陈晓贞 (CHEN, Xiaozhen); 中国辽宁省大连市旅顺口区南开街96-1号, Liaoning 116045 (CN)。孙进 (SUN, Jin); 中国辽宁省大连市旅顺口区南开街96-1号, Liaoning 116045 (CN)。尹晓莹 (YIN, Xiaoying); 中国辽宁省大连市旅顺口区南开街96-1号, Liaoning 116045 (CN)。

(74) 代理人: 北京润平知识产权代理有限公司 (RUNPING & PARTNERS); 中国北京市海淀区北四环西路9号银谷大厦515室, Beijing 100190 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE,

(54) Title: HYDROGENATION CATALYST AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF, AND HYDROGENATION REACTION METHOD FOR OIL PRODUCTS

(54) 发明名称: 加氢催化剂及其制备方法和应用, 油品加氢反应方法

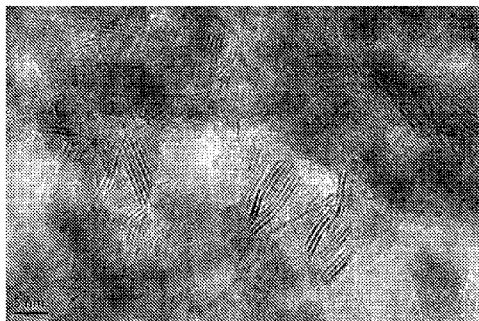


图1

(57) Abstract: The present invention relates to the field of oil product hydrogenation, and in particular to a hydrogenation catalyst and a preparation method therefor and the use thereof, and a hydrogenation reaction method for oil products. The hydrogenation catalyst is a sulfurized hydrogenation catalyst and comprises a carrier, a molecular sieve and an active component, wherein the active component comprises at least one of group VIII metal elements and at least one of group VIB metal elements. The hydrogenation catalyst is characterized by using a TEM-EDS method. On the basis of the silicon element, the ratio of the amount of the molecular sieve directly acting on a group VIB metal sulfide to the total amount of the molecular sieve is 60-100%. The hydrogenation catalyst provided in the present invention has relatively high activity and selectivity, and can control a polycyclic aromatic hydrocarbon to realize ring opening without chain scission, so as to generate a monocyclic aromatic hydrocarbon with a long-branched chain, which can be used as both an ethylene cracking raw material and a high-quality diesel product.

SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明,要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本发明涉及油品加氢领域,涉及一种加氢催化剂及其制备方法和应用,油品加氢反应的方法,所述加氢催化剂为硫化态加氢催化剂,包括载体以及分子筛和活性组分,所述活性组分包括第VIII族金属元素中的至少一种和第VIB族金属元素中的至少一种,所述加氢催化剂采用TEM-EDS方法表征,以硅元素计,分子筛直接与第VIB族金属硫化物作用的量占分子筛总量的比例为60-100%。本发明提供的加氢催化剂具有较高的活性和选择性,且可以控制多环芳烃开环不断链,生成带有长支链的单环芳烃,既可以作为乙烯裂解原料又可以作为高品质柴油产品。

加氢催化剂及其制备方法和应用，油品加氢反应方法

相关申请的交叉引用

本申请要求 2021 年 10 月 31 日提交的中国专利申请 202111278954.5 的权益，该申请的内容通过引用被合并于本文。

技术领域

本发明属于油品加氢领域，涉及一种加氢催化剂及其制备方法和应用，油品加氢反应的方法。

背景技术

在油品加工过程中，根据产品质量的需求，通常需要对油品进行加氢处理，例如柴油国 VI 或欧 VI 标准，要求柴油产品中的多环芳烃含量 $\geq 7\%$ 或 $\geq 8\%$ ，需要多环芳烃加氢饱和；例如降低柴油改质，要求降低柴油中的芳烃含量，提高柴油产品的十六烷值；例如特种油品加氢，要求特种油中的芳烃含量大幅度降低；例如提高化工原料产量，要求多产石脑油，需要进行加氢裂化多产石脑油。在这些过程中，通常采用含分子筛加氢催化剂。CN200810104303.2 公开了一种改性分子筛基贵金属柴油深度加氢脱芳催化剂及其制备方法，它适用于 FCC 柴油加氢脱芳过程，特别适用于 FCC 柴油加氢改质后柴油的深度加氢脱芳，脱芳后的柴油可以作为优质柴油的调和组分。该催化剂是由改性 HY 分子筛为载体，贵金属 Pt、Pd、Ir 等活性组份构成。由于所采用工业化的 HY 分子筛经过改性处理得到具有微孔-介孔结构，酸性适中的载体材料以及加入了具有开环选择性的活性组分的 Cr、Zn、Sn、Mo 等的氧化物，使得该催化剂具有抑制深度裂化和选择开环性能的特征，该催化剂可用于柴油两段加氢改质的第二段的深度脱芳反应。其可以针对柴油进行深度脱芳，但催化剂的载体为高价格高含量的分子筛，活性金属为高价格的贵金属，价格过于昂贵，同时高含量的分子筛载体，其中大部分分子筛没有起到作用。

CN201210332369.3 公开了一种加氢转化多环芳烃的方法，包括：（1）在至少一个加氢反应区，在氢气的存在下将含有多环芳烃的原料与加氢催化剂接触反应，得到一种多环芳烃至少被部分加氢饱和了的反应产物；（2）在至少一个

加氢裂解反应区，在氢气的存在下将步骤（1）得到的多环芳烃至少部分被加氢饱和了的反应产物与加氢裂解催化剂接触反应；其中，所述加氢反应区的加氢催化剂以及操作条件的选择使得含有多环芳烃的原料中的多环芳烃的转化率为 40 重量%以上，产物中单环加氢产物的相对收率为 4-80%；所述加氢裂解反应区的加氢裂解催化剂以及操作条件的选择使得以含有多环芳烃的原料中的多环芳烃总量为基准的多环芳烃转化率为 85 重量%以上，产物中单环加氢裂解产物的相对收率为 4-30%。该加氢转化多环芳烃的方法采用两种催化剂进行级配，且加氢裂化催化剂，其载体中的分子筛是采用混合法添加到载体中，大部分分子筛被氧化铝包裹，起不到作用，从而影响了加氢裂化催化剂的性能。

发明内容

为了克服现有加氢催化剂性能、金属活性组分利用率有待进一步提高的问题，本发明提供一种加氢催化剂及其制备方法和应用，油品加氢反应的方法。本发明提供的加氢催化剂具有较高的活性和选择性，且可以控制多环芳烃开环不断链，生成带有长支链的单环芳烃，既可以作为乙烯裂解原料又可以作为高品质柴油产品。

本发明第一方面提供一种加氢催化剂，所述加氢催化剂为硫化态加氢催化剂，包括载体以及分子筛和活性组分，所述活性组分包括第 VIII 族金属元素中的至少一种和第 VIB 族金属元素中的至少一种，所述加氢催化剂采用 TEM-EDS 方法表征，以硅元素计，分子筛直接与第 VIB 族金属硫化物作用的量占分子筛总量的比例为 60-100%。

优选地，以催化剂的总重量为基准，分子筛的含量为 1-20wt%，优选为 1-12wt%，更优选为 1.5-8wt%。

本发明第二方面提供一种加氢催化剂的制备方法，该方法包括以下步骤：

（1）以含有机助剂的溶液浸渍载体，在惰性气氛下干燥和焙烧得到预处理载体；

（2）通过浸渍法向所述预处理载体引入第 VIB 族金属盐和第 VIII 族金属盐，然后进行硫化，得到催化剂前驱体；

（3）向所述催化剂前驱体引入分子筛，然后进行干燥和焙烧。

本发明第三方面提供第一方面所述加氢催化剂或者第二方面所述方法制备的加氢催化剂在油品加氢中的应用。

本发明第四方面提供一种油品加氢反应的方法，包括将油品与第一方面所述加氢催化剂或者第二方面所述方法制备的加氢催化剂接触反应。

优选地，所述油品中含有多环芳烃，所述加氢反应包括多环芳烃加氢饱和反应。

与现有技术相比，本发明提供的技术方案具有如下优势：

(1) 本发明的催化剂中包括载体以及分子筛和活性组分，且更多的分子筛直接作用于活性金属，分子筛和活性金属利用率更高，更好的发挥活性作用，且有利于减少分子筛的用量，降低催化剂的成本。

(2) 本发明提供的制备方法通过载体预处理-负载活性金属-硫化-负载分子筛的顺序制备催化剂，使更多的分子筛直接作用于活性金属，更好的发挥活性作用。

(3) 本发明提供的制备方法在浸渍活性金属后经干燥后直接硫化，可以不进行焙烧过程，不仅降低了金属氧化物与载体之间的相互作用，且简化工艺。

附图说明

图 1 为本发明实施例 1 制得的催化剂的高分辨透射电镜图；

图 2 为本发明实施例 1 制得的催化剂的 X 射线衍射能谱。

具体实施方式

在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

本发明中，除非另有其他明确说明，否则百分比、百分含量均以质量计。

本发明第一方面提供一种加氢催化剂，所述加氢催化剂为硫化态加氢催化剂，包括载体以及分子筛和活性组分，所述活性组分包括第 VIII 族金属元素中

的至少一种和第 VIB 族金属元素中的至少一种, 所述加氢催化剂采用 TEM-EDS 方法表征, 以硅元素计, 分子筛直接与第 VIB 族金属硫化物作用的量占分子筛总量的比例为 60-100%, 优选为 65%-95%, 更优选为 70%-90%, 最优选为 80%-90%。

本发明提供的加氢催化剂中分子筛直接与第 VIB 族金属硫化物作用的量占分子筛总量的比例明显高于现有技术中提供的催化剂, 分子筛和活性金属利用率更高, 更好的发挥活性作用, 且有利于减少分子筛的用量, 降低催化剂的成本。

在本发明中, 所述分子筛直接与第 VIB 族金属硫化物作用指的是分子筛负载在第 VIB 族金属硫化物的晶片表面。

在本发明中, 所述分子筛直接与第 VIB 族金属硫化物作用的量占分子筛总量的比例中, 分子筛总量(以硅元素计)表示催化剂中分子筛的总含量, 分子筛直接与第 VIB 族金属硫化物作用的量指的是距离第 VIB 族金属硫化物晶片最外层 2nm 以内的分子筛的含量(以硅元素计)。分子筛直接与第 VIB 族金属硫化物作用的量占分子筛总量的比例通过 TEM-EDS(透射电镜-能量弥散 X 射线谱)方法表征得到, 采用的仪器型号为日本 JEOL JEM2200FS 型发射透射电子显微镜, 配有扫描透射附件和美国 EDAX 公司 X 射线能谱附件。电镜加速电压 200KV, STEM 模式中, 聚光镜光阑取 2, Spote size 为 0.5nm。测定过程如下: 将催化剂颗粒磨碎, 采用悬浮法制样, 将 0.1g 催化剂样品放入 2mL 容器中, 用无水乙醇超声分散, 取上清液, 用滴管取二-三滴, 滴在直径 3mm 样品网上, 经干燥得到待测样品, 然后采用 TEM 对待测样品进行观察分析, 然后结合 EDS 对 TEM 观察到活性相(第 VIB 族金属硫化物晶片, 如图 1 所示)距离边缘端点小于 2nm 处的 Si 含量进行统计分析, 以 Si 的相应峰面积计, 得到分子筛直接与第 VIB 族金属硫化物作用的量占分子筛总量的比例。本发明分子筛直接与第 VIB 族金属硫化物作用的量占分子筛总量的比例是通过选择 40 张 TEM 图像结合 EDS 分析得到的数据取平均值得到。

本发明对催化剂中分子筛的种类和含量有较宽的选择范围, 可以根据不同的加氢反应进行适当的选择, 通过控制分子筛的类型和含量可以实现不同的加氢目的, 例如, 通过控制分子筛的类型和含量可以精准控制多环芳烃的加氢饱和以及开环断链活性, 催化剂灵活性高。

根据本发明的一种优选实施方式，以催化剂的总重量为基准，分子筛的含量为 1-20wt%，优选为 1-12wt%，更优选为 1.5-8wt%，最优选为 2-6wt%。本发明通过增加分子筛直接与第 VIB 族金属硫化物作用的量占分子筛总量的比例提高分子筛的利用率，即使在较低分子筛含量下，也能够使得催化剂发挥较好的加氢性能，有利于降低催化剂的成本。

本发明对催化剂中分子筛的含量测定方法没有特别的限定，可以通过氧化硅的量结合 XRD 测定的分子筛的晶型进行确定，也可以通过催化剂制备过程投料计算得到。

根据本发明的一种优选实施方式，以催化剂的总重量为基准，第 VIB 族金属硫化物以硫化物计的含量为 10-30wt%，优选 15-28wt%，例如为 15wt%、17wt%、20wt%、22wt%、24wt%、26wt%、28wt%，以及这些数值中的任意两个所构成的范围中的任意值；第 VIII 族金属硫化物以硫化物计的含量为 2-10wt%，优选 4-8wt%，例如为 4wt%、5wt%、6wt%、7wt%、8wt%，以及这些数值中的任意两个所构成的范围中的任意值。本发明提供的加氢催化剂为一种硫化态加氢催化剂，活性组分多数以硫化物形式存在。本发明提供的催化剂中不排除含有少量第 VIB 族金属氧化物和第 VIII 族金属氧化物。

根据本发明提供的加氢催化剂，其中还可以含有其他组分，可以知晓的是，加氢催化剂中所有组分含量之和为 100%。

根据本发明的一种优选实施方式，第 VIB 族金属元素为 Mo 和/或 W，第 VIII 族金属元素为 Co 和/或 Ni。本领域技术人员可以根据具体领域选自特定活性金属配合使用。

在本发明中，第 VIB 族金属硫化物可以指 MoS₂、WS₂，第 VIII 族金属硫化物可以指 CoS、NiS。

本发明中，第 VIB 族金属硫化物以及第 VIII 族金属硫化物的含量通过电感耦合等离子体 ICP 和 XPS 能谱可联合表征得到，具体地，首先通过 ICP 表征出催化剂中第 VIB 族金属的总含量和第 VIII 族金属的总含量，然后通过 XPS 能谱仪定量表征催化剂中不同价态金属元素的含量。所述 XPS 能谱的测量条件包括：分析室真空度 $\leq 5 \times 10^{-10}$ mbar；制备室真空度 $\leq 1 \times 10^{-7}$ mbar；双阳极灵敏度 4.5×10^6 ，能量分辨 1.0 eV；单色器灵敏度 1.4×10^5 ，能量分辨 0.5 eV。采用 XPSPEAK Version

4.0 分别对 Mo3d、W4f、Co2p、Ni2p 能谱进行拟合分峰，并且根据峰面积计算得到催化剂中不同价态金属元素的含量。

根据本发明的一种优选实施方式，所述分子筛选自 Y 型分子筛、ZSM-5 分子筛、 β 型分子筛和 MCM-41 分子筛中的至少一种。所述分子筛可以商购得到，也可以通过现有方法合成得到，本发明对此没有特别的限定。

本发明对所述载体没有特别的限定，可以为本领域常规使用的各种载体，可以是市售的商品也可由现有技术中任意一种方法制备，例如所述载体可以为无机耐熔氧化物。优选地，所述载体选自氧化铝、氧化硅、氧化钛和氧化锆中的至少一种。综合考虑成本以及效果，优选所述载体为氧化铝。

本发明中，所述载体中还可以含有掺杂元素，所述掺杂元素例如可以为磷、硅、硼、氟、钠等元素中的一种或几种。所述掺杂元素的添加量可以为常规添加量，优选占载体质量的 0.5%-6%。

本发明第二方面提供一种加氢催化剂的制备方法，该方法包括以下步骤：

(1) 以含有机助剂的溶液浸渍载体，在惰性气氛下干燥和焙烧得到预处理载体；

(2) 通过浸渍法向所述预处理载体引入第 VIB 族金属盐和第 VIII 族金属盐，然后进行硫化，得到催化剂前驱体；

(3) 向所述催化剂前驱体引入分子筛，然后进行干燥和焙烧。

根据本发明提供的方法，通过对载体进行预处理，在载体表面形成 C 惰性表层，一方面能减弱金属与载体的相互作用，一方面在步骤 (3) 分子筛引入过程中，因载体表面覆盖 C 层，C 层属于非极性，分子筛会更更多地与金属作用，增加分子筛与活性金属直接作用的比例。

根据本发明的一种优选实施方式，所述预处理载体中碳含量为 3-20wt%，优选为 5-10wt%。采用该种优选实施方式不仅能够增加分子筛与活性金属直接作用的比例，还能够保证催化剂的稳定性。

本发明对所述有机助剂的种类没有特别的限定，只要能够经惰性气氛下干燥和焙烧在载体表面形成 C 惰性表层即可，优选所述有机助剂选自烃类、醇类、羧酸类，更优选可以选自乙二醇、丙三醇、丁二醇、戊二醇、醋酸、柠檬酸、葡萄糖、丙二酸、丁二酸、戊二酸、航煤和 C9 芳烃中的至少一种。

所述有机助剂的碳原子数优选为 2-10。优选情况下，所述有机助剂含有羟基和/或羧基，采用该种优选实施方式更有利于活性金属的分散。

根据本发明的一种优选实施方式，所述有机助剂选自乙二醇、丙三醇、丁二醇、戊二醇、醋酸、柠檬酸、葡萄糖、丙二酸、丁二酸和戊二酸中的至少一种。

根据本发明提供的方法，所述含有有机助剂的溶液中还任选地含有溶剂，本领域技术人员可以理解的是，步骤（1）只要在载体表面形成 C 惰性表层即可，所述含有有机助剂的溶液只要满足能够浸渍到所述载体上即可，当所述有机助剂为固体有机助剂时，优选所述含有有机助剂的溶液中还含有溶剂，当所述有机助剂为液体时，所述含有有机助剂的溶液中可以含有溶剂，也可以不含有。

根据本发明，对所述含有有机助剂的溶液中溶剂选择范围较宽，没有特别的限定，只要能够溶解所述有机助剂即可（例如水或者乙醇），本领域技术人员可以根据具体有机助剂种类进行适当选择。

根据本发明的一种优选实施方式，含有有机助剂的溶液中，当所述有机助剂为固体时，有机助剂的含量为 10-30wt%。

根据本发明的一种优选实施方式，含有有机助剂的溶液中，当所述有机助剂为液体时，有机助剂的含量为 50-100wt%。

根据本发明，含有有机助剂的溶液的用量可以根据孔饱和浸渍确定。

本发明步骤（1）所述惰性气氛指的是不参与反应的气氛，可以由惰性气体提供，所述惰性气体包括但不限于氮气、氦气、氩气和氙气中的至少一种。

本发明步骤（1）所述干燥的条件优选包括：温度为 20-90℃，时间为 4-16 小时。

本发明步骤（1）所述焙烧的条件优选包括：温度为 200-400℃，时间为 3-8 小时；优选地，温度为 250-350℃，时间为 3-5 小时。

根据本发明提供的方法，所述载体以及第 VIB 族金属、第 VIII 族金属种类的选择范围可以与上述第一方面所述的加氢催化剂中载体以及第 VIB 族金属、第 VIII 族金属种类的选择范围相同，本发明在此不再赘述。

在本发明提供的方法中，对步骤（2）所述浸渍法没有特别的限定，可以为等体积浸渍，也可以为过饱和浸渍。所述第 VIB 族金属盐和第 VIII 族金属盐可以通过共浸渍同时引入预处理载体，也可以通过分步浸渍，分别引入预处理载体，

对二者引入的顺序没有特别的限定。优选地，所述第 VIB 族金属盐和第 VIII 族金属盐通过共浸渍同时引入预处理载体。优选地，步骤（2）包括：采用含有第 VIB 族金属盐和第 VIII 族金属盐的浸渍液浸渍所述预处理载体，然后进行干燥。其中，浸渍液配制方法为本领域技术人员熟知。所述干燥优选在惰性气氛下进行。所述惰性气氛的选择范围可以与上文相同，在此不再赘述。所述干燥的条件包括：温度为 20-90℃，时间为 4-16 小时。

本发明对第 VIB 族金属盐和第 VIII 族金属盐的种类选自范围较宽，以后续能够转化为各自的金属硫化物为基准，优选地，所述的第 VIB 族金属盐为第 VIB 族金属的磷酸盐和/或铵盐，所述的第 VIII 族金属盐为第 VIII 族金属的硝酸盐、醋酸盐和硫酸盐中的至少一种。

本发明对步骤（2）所述硫化没有特别的限定，可以采用本领域常规方法进行，只要使氧化态加氢催化剂中的活性金属转化为硫化态即可，可采用公知的硫化方法，优选所述硫化为干法硫化或湿法硫化。本发明所述干法硫化、湿法硫化具有本领域常规释义。

优选地，所述硫化的条件包括：硫化压力为 3.2-6.4MPa，硫化温度为 250-400℃，硫化时间为 4-12h，氢气的流量为 $2-25\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

根据本发明的一种优选实施方式，所述干法硫化采用的干法硫化剂为硫化氢。具体地，所述干法硫化采用的硫化气包括硫化氢和氢气。优选地，硫化气中，硫化氢的体积含量为 1-10%。

根据本发明的一种优选实施方式，所述湿法硫化采用的湿法硫化剂为二硫化碳、二甲基二硫醚、甲基硫醚和正丁基硫醚中的至少一种。具体地，所述湿法硫化采用的硫化液包括所述湿法硫化剂和有机溶剂。优选地，所述有机溶剂选自环己烷、正庚烷、航空煤油和柴油中的至少一种。对所述硫化液中湿法硫化剂的质量分数选择范围较宽，优选为 2%-7%，更优选为 4%-6%。优选硫化液的流量为 $0.5-5\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ ，优选 $1-4\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

根据本发明的一种优选实施方式，第 VIB 族金属盐和第 VIII 族金属盐的用量使得制得的催化剂中，以催化剂的总重量为基准，第 VIB 族金属硫化物以硫化物计的含量为 10-30wt%，优选 15-28wt%；第 VIII 族金属硫化物以硫化物计的含量为 2-10wt%，优选 4-8wt%。本领域技术人员根据该要求，可以适当选择第

VIB 族金属盐和第 VIII 族金属盐的用量以及硫化条件。

根据本发明，优选地，所述催化剂前驱体和分子筛的用量使得制得的催化剂中，以催化剂的总重量为基准，分子筛的含量为 1-20wt%，优选为 1-12wt%，更优选为 1.5-8wt%。本发明提供的方法在催化剂中加入分子筛，并使分子筛负载于催化剂外表面而不是与载体混捏，一方面有利于提高分子筛与活性金属直接作用的比例，提高催化剂的加氢活性；另一方面可以通过控制分子筛的类型和含量精准控制多环芳烃的加氢饱和以及开环断链活性，催化剂灵活性高；第三方面增加了分子筛的利用率，因此降低了分子筛的用量，降低催化剂的成本。

根据本发明提供的方法，步骤（3）所述分子筛种类的选择范围可以与上述第一方面所述的加氢催化剂中分子筛种类的选择范围相同，本发明在此不再赘述。

根据本发明提供的方法，对步骤（3）向所述催化剂前驱体引入分子筛的方法没有特别的限定，可以是将催化剂前驱体与分子筛直接混合得到，也可以是将催化剂前驱体与分子筛前驱体混合后进行水热处理得到。

优选地，步骤（3）向所述催化剂前驱体引入分子筛的方法采用如下至少一种方式进行：

（a）将所述催化剂前驱体与分子筛前驱体进行水热处理，在惰性气氛下进行步骤（3）所述干燥、焙烧；

（b）在溶剂存在下，将所述催化剂前驱体与球磨后的分子筛进行混合，然后进行步骤（3）所述干燥、焙烧。

根据本发明，可以理解的是，所述分子筛前驱体可以为通过水热处理，生成上述种类分子筛的凝胶。优选地，方式（a）中，所述分子筛前驱体包括硅源和/或铝源、沉淀剂、模板剂和水混合后形成的凝胶。其配制方法为本领域技术人员熟知，可以采用沉淀法或溶胶凝胶法形成分子筛。

所述硅源和/或铝源、沉淀剂、模板剂的种类为本领域技术人员熟知，所述硅源优选选自硅酸钠、正硅酸乙酯、硅溶胶和层析硅胶中的至少一种。所述铝源优选选自偏铝酸钠、氢氧化铝和拟薄水铝石中的至少一种。所述沉淀剂优选选自氢氧化钠、氨水和氢氧化钾中的至少一种。所述模板剂优选选自十六烷基三甲基溴化铵、乙二胺、正丁胺、四丙基溴化铵、乙醇、四乙基氢氧化铵、四乙基溴化铵、三乙胺、二正丙胺、二异丙胺和甲基纤维素中的至少一种。

根据本发明，当所述分子筛为硅铝分子筛时，优选地，所述凝胶的摩尔组成为 $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{模板剂}):n(\text{H}_2\text{O})=(5-30):1:(1-10):(1-10):(100-300)$ 。

根据本发明，当所述分子筛为全硅分子筛时，优选地，所述凝胶的摩尔组成为 $n(\text{SiO}_2):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{模板剂}):n(\text{H}_2\text{O})=100:(10-30):(10-30):(1500-3000)$ 。

本发明对所述水热处理的条件选择范围较宽，以能够得到所述分子筛为准，优选情况下，所述水热处理的条件包括：温度为 90-200℃，压力为 0.1-2MPa，pH 为 7.5-9，时间为 5-48 小时。

根据本发明，优选地，方式 (b) 中，球磨后的分子筛的粒径为 0.1-10nm，更优选为 0.1-5nm。采用该种优选实施方式更有利于发挥分子筛的作用。本发明对球磨的参数及设备没有特别的限定。

根据本发明的一种优选实施方式，步骤 (3) 所述干燥的条件包括：温度为 20-90℃，时间为 4-16 小时。

根据本发明的一种优选实施方式，步骤 (3) 所述焙烧的条件包括：温度为 300-500℃，时间为 2-5 小时。

步骤 (3) 所述干燥和焙烧可以在惰性气氛下进行。惰性气氛的具体选择可以如上文所述。

本发明第三方面提供第一方面所述加氢催化剂或者第二方面所述方法制备的加氢催化剂在油品加氢中的应用。

本发明提供的加氢催化剂可以通过不同活性金属以及分子筛种类的匹配实现在不同油品加氢中的应用。优选在油品加氢精制、油品加氢改质、油品加氢裂化或者特种油加氢精制中的应用，进一步优选在多环芳烃加氢饱和反应中的应用。

本发明提供的催化剂具有较高的活性和选择性，将其应用于多环芳烃加氢饱和反应过程中，具有很高的多环芳烃加氢饱和活性和选择性。

本发明第四方面提供一种油品加氢方法，特别是多环芳烃加氢饱和反应的方法，包括将油品与第一方面所述加氢催化剂或者第二方面所述方法制备的加氢催化剂接触反应。

优选地，油品中含有多环芳烃，所述加氢反应包括多环芳烃加氢饱和反应。所述油品中多环芳烃的含量优选为 5-70wt%。

本发明提供的加氢催化剂适用于含有多环芳烃的各种油品进行加氢反应，包括但不限于柴油。

优选地，油品中多环芳烃含量为 10-60wt%，单环芳烃含量为 10-30 wt %，烷烃含量为 10-80 wt %。所述油品中还可以含有其他元素，例如硫元素和氮元素，对其含量没有特别的限定。

优选地，反应的条件包括：压力为 1-12MPa，进一步优选为 6-10 MPa，氢分压占总压比例优选为 50%-90%；油晶体积空速为 0.1-10h⁻¹，进一步优选为 0.5-3h⁻¹，反应温度为 200-400℃，进一步优选为 330-380℃，氢油体积比为 10-1000:1，进一步优选为 100-800:1。

下面结合实施例及对比例来进一步说明本发明提供的催化剂以及方法的制备过程和产品性能，但以下实施例不构成对本发明方法的限制。

以下实施例和对比例加氢催化剂中，分子筛直接与第 VIB 族金属硫化物作用的量占分子筛总量的比例采用 TEM-EDS（透射电镜-能量弥散 X 射线谱）表征，具体方法如具体实施方式部分所述。第 VIB 族金属硫化物以及第 VIII 族金属硫化物的含量通过电感耦合等离子体 ICP 和 XPS 能谱可联合表征得到，具体方法如具体实施方式部分所述。

实施例 1

(1) 将含 50wt%丙三醇的水溶液浸渍到氧化铝载体中，然后在 N₂ 气氛中 80℃干燥 4 小时，300℃焙烧 3 小时，得到预处理载体，预处理载体中碳含量如表 1 所示。

(2) 采用孔饱和浸渍将硝酸镍和七钼酸铵的溶液浸渍到步骤 (1) 制备的预处理载体，然后在氮气气氛中 90℃干燥 3h，然后采用含有 1.5 体积%H₂S 的氢气进行硫化处理，氢气的流量为 10mL·min⁻¹·g⁻¹，硫化温度为 290℃，硫化压力为 3.2MPa，硫化时间为 4h，然后在 N₂ 气氛中降至室温，得到催化剂前驱体。

(3) 将氢氧化钠、硅溶胶、偏铝酸钠和乙二胺加入到去离子水中，其中各组分摩尔比为 n(SiO₂):n(Al₂O₃):n(Na₂O):n(乙二胺):n(H₂O)=12:1:6:3:180，搅拌至形成均一溶胶，即 Y 分子筛的前驱体，再和步骤 (2) 制备的催化剂前驱体混合，然后在 150℃、1.0MPa、pH=8.0 条件下水热处理 10h；然后过滤、去离子水洗涤三次，在氮气气氛中 90℃下干燥 3h，450 焙烧 3h，得到催化剂 C-1。

催化剂 C-1 中各组分重量百分比为：MoS₂ 为 20%，NiS 为 4.2%，Y 分子筛为 4.0%，其余为氧化铝载体。

催化剂 C-1 的 TEM 图如图 1 所示，XRD 如图 2 所示，从图 2 可以看出，本发明提供的方法在催化剂中形成了分子筛。

实施例 2

(1) 将含 15wt%葡萄糖的水溶液浸渍到氧化铝载体中，然后在 N₂ 气氛中 90℃干燥 4 小时，350℃焙烧 3 小时，得到预处理载体，预处理载体中碳含量如表 1 所示。

(2) 采用孔饱和浸渍将硝酸镍和七钼酸铵的溶液浸渍到步骤 (1) 制备的预处理载体，然后在氮气气氛中 90℃干燥 3h，然后采用含有 1.5 体积%H₂S 的氢气进行硫化处理，氢气的流量为 10mL·min⁻¹·g⁻¹，硫化温度为 300℃，硫化压力为 3.2MPa，硫化时间为 4h，然后在 N₂ 气氛中降至室温，得到催化剂前驱体。

(3) 将氢氧化钠、硅溶胶、偏铝酸钠和乙二胺加入到去离子水中，其中各组分摩尔比为 n(SiO₂):n(Al₂O₃):n(Na₂O):n(正丁胺):n(H₂O)=20:1:7:6:200，搅拌形成均一溶胶，即 ZSM-5 分子筛的前驱体，再与步骤 (2) 制备的催化剂前驱体混合，然后在 120℃、1.0MPa、pH=8.5 条件下水热处理 20h；然后过滤、去离子水洗涤三次，在氮气气氛中 90℃下干燥 3h，450℃焙烧 3h，得到催化剂 C-2。

催化剂 C-2 中各组分重量百分比为：MoS₂ 为 21%，NiS 为 4.2%，ZSM-5 分子筛为 3.5%，其余为氧化铝载体。

实施例 3

(1) 将含 50wt%乙二醇的水溶液浸渍到氧化铝载体中，然后在 N₂ 气氛中 90℃干燥 4 小时，300℃焙烧 3 小时，得到预处理载体，预处理载体中碳含量如表 1 所示。

(2) 采用孔饱和浸渍将硝酸镍和七钼酸铵的溶液浸渍到步骤 (1) 制备的预处理载体，然后在氮气气氛中 90℃干燥 3h，然后采用含有 1.5 体积%H₂S 的氢气进行硫化处理，氢气的流量为 10mL·min⁻¹·g⁻¹，硫化温度为 290℃，硫化压力为 3.0MPa，硫化时间为 4h，然后在 N₂ 气氛中降至室温，得到催化剂前驱体。

(3) 将偏铝酸钠、氢氧化钠溶解到去离子水中，然后加四乙基溴化铵，剧烈搅拌，缓慢滴加硅溶胶，陈化 3h，其中各组分摩尔比为 $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{四乙基溴化铵}):n(\text{H}_2\text{O})=25:1:6:5:250$ ，形成 β 型分子筛的前驱体，再与步骤 (2) 制备的催化剂前驱体混合，然后在 130°C、1.0MPa、pH=8.5 条件下水热处理 15h；然后过滤、去离子水洗涤三次，在氮气气氛中 90°C 下干燥 3h，450°C 焙烧 3h，得到催化剂 C-3。

催化剂 C-3 中各组分重量百分比为：MoS₂ 为 24%，NiS 为 3.2%， β 型分子筛为 5.0%，其余为氧化铝载体。

实施例 4

(1) 将含 50wt% 乙二醇的水溶液浸渍到氧化铝载体中，然后在 N₂ 气氛中 90°C 干燥 4 小时，250°C 焙烧 3 小时，得到预处理载体，预处理载体中碳含量如表 1 所示。

(2) 采用孔饱和浸渍将硝酸镍和七钼酸铵的溶液浸渍到步骤 (1) 制备的预处理载体，然后在氮气气氛中 90°C 干燥 3h，然后采用含有 1.5 体积% H₂S 的氢气进行硫化处理，氢气的流量为 10mL·min⁻¹·g⁻¹，硫化温度为 300°C，硫化压力为 3.0MPa，硫化时间为 4h，然后在 N₂ 气氛中降至室温，得到催化剂前驱体。

(3) 将十六烷基三甲基溴化铵与氢氧化钠混合，再加入到去离子水中，搅拌后将正硅酸乙酯逐滴加入到混合溶液中，搅拌 30min 后，其中各组分摩尔比为 $n(\text{SiO}_2):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{十六烷基三甲基溴化铵}):n(\text{H}_2\text{O})=11:2:2:200$ ，形成 MCM-41 分子筛前驱体，再和步骤 (2) 制备的催化剂前驱体混合，然后在 130°C、1.0MPa、pH=8.5 条件下水热处理 15h；然后过滤、去离子水洗涤三次，在氮气气氛中 80°C 下干燥 3h，500°C 焙烧 3h，得到催化剂 C-4。

催化剂 C-4 中各组分重量百分比为：MoS₂ 为 22%，NiS 为 4.8%，MCM-41 分子筛为 3.8%，其余为氧化铝载体。

实施例 5

(1) 将含 100wt% 航煤（馏程为 100-220°C 的常压蒸馏馏分）的溶液浸渍到氧化铝载体中，然后在 N₂ 气氛中 80°C 干燥 4 小时，350°C 焙烧 3 小时，得到预

处理载体，预处理载体中碳含量如表 1 所示。

(2) 采用孔饱和浸渍将硝酸钴和七钼酸铵的溶液浸渍到步骤 (1) 制备的预处理载体，然后在氮气气氛中 90℃干燥 3h，然后采用含有 1.5 体积% H_2S 的氢气进行硫化处理，氢气的流量为 $10\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ ，硫化温度为 300℃，硫化压力为 3.2MPa，硫化时间为 4h，然后在 N_2 气氛中降至室温，得到催化剂前驱体。

(3) 将氢氧化钠、硅溶胶、偏铝酸钠和乙二胺加入到去离子水中，其中各组分摩尔比为 $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{乙二胺}):n(\text{H}_2\text{O})=12:1:6:3:180$ ，搅拌至形成均一溶胶，即 Y 分子筛的前驱体，再和步骤 (2) 制备的催化剂前驱体混合，然后在 150℃、1.0MPa、 $\text{pH}=9.0$ 条件下水热处理 15h；然后过滤、去离子水洗涤三次，在氮气气氛中 80℃下干燥 3h，450℃焙烧 3h，得到催化剂 C-5。

催化剂 C-5 中各组分重量百分比为： MoS_2 为 20%， CoS 为 5.0%，Y 分子筛为 5.0%，其余为氧化铝载体。

实施例 6

(1) 将含 30wt%葡萄糖的水溶液浸渍到氧化铝载体中，然后在 N_2 气氛中 90℃干燥 4 小时，350℃焙烧 3 小时，得到预处理载体，预处理载体中碳含量如表 1 所示。

(2) 采用孔饱和浸渍将硝酸镍和偏钨酸铵的溶液浸渍到步骤 (1) 制备的预处理载体，然后在氮气气氛中 80℃干燥 3h，然后采用含有 1.5 体积% H_2S 的氢气进行硫化处理，硫化温度为 300℃，氢气的流量为 $10\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ ，硫化压力为 3.0MPa，硫化时间为 4h，然后在 N_2 气氛中降至室温，得到催化剂前驱体。

(3) 将氢氧化钠、硅溶胶、偏铝酸钠和乙二胺加入到去离子水中，其中各组分摩尔比为 $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{正丁胺}):n(\text{H}_2\text{O})=20:1:7:6:200$ ，搅拌形成均一溶胶，即 ZSM-5 分子筛的前驱体，再与步骤 (2) 制备的催化剂前驱体混合，然后在 130℃、1.0MPa、 $\text{pH}=8.5$ 条件下水热处理 15h；然后过滤、去离子水洗涤三次，在氮气气氛中 80℃下干燥 3h，450℃焙烧 3h，得到催化剂 C-6。

催化剂 C-6 中各组分重量百分比为： WS_2 为 24%， NiS 为 4.8%，ZSM-5 分子筛为 4.3%，其余为氧化铝载体。

实施例 7

(1) 将含 30wt%葡萄糖的水溶液浸渍到氧化铝载体中,然后在 N₂气氛中 90℃干燥 4 小时, 300℃焙烧 3 小时, 得到预处理载体, 预处理载体中碳含量如表 1 所示。

(2) 采用孔饱和浸渍将硝酸钴和偏钨酸铵的溶液浸渍到步骤 (1) 制备的预处理载体, 然后在氮气气氛中 90℃干燥 3h, 然后采用含有 1.5 体积% H₂S 的氢气进行硫化处理, 氢气的流量为 10mL·min⁻¹·g⁻¹, 硫化温度为 320℃, 硫化压力为 3.0MPa, 硫化时间为 4h, 然后在 N₂气氛中降至室温, 得到催化剂前驱体。

(3) 将氢氧化钠、硅溶胶、偏铝酸钠和乙二胺加入到去离子水中, 其中各组分摩尔比为 n(SiO₂):n(Al₂O₃):n(Na₂O):n(乙二胺):n(H₂O)=12:1:6:3:180, 搅拌至形成均一溶胶, 即 Y 分子筛的前驱体, 再和步骤 (2) 制备的催化剂前驱体混合, 然后在 130℃、1.0MPa、pH=8.5 条件下水热处理 15h; 然后过滤、去离子水洗涤三次, 在氮气气氛中 90℃下干燥 3h, 450℃焙烧 3h, 得到催化剂 C-7。

催化剂 C-7 中各组分重量百分比为: WS₂ 为 24%, CoS 为 4.8%, Y 分子筛为 5.0%, 其余为氧化铝载体。

实施例 8

按照实施例 1 的方法, 不同的是, 将氧化铝载体替换为氧化锆, 得到催化剂 C-8。

实施例 9

按照实施例 1 的方法, 不同的是, 步骤 (3) 中, 将步骤 (2) 制备的催化剂前驱体直接与球磨后的 Y 型分子筛 (粒径为 0.2-2.0nm) 直接混合, 然后进行所述干燥和焙烧。Y 型分子筛的制备包括: 将氢氧化钠、硅溶胶、偏铝酸钠和乙二胺加入到去离子水中, 其中各组分摩尔比为 n(SiO₂):n(Al₂O₃):n(Na₂O):n(乙二胺):n(H₂O)=12:1:6:3:180, 搅拌至形成均一溶胶, 然后在 150℃、1.0MPa、pH=8.0 条件下水热处理 10h; 然后过滤、去离子水洗涤三次, 然后在氮气气氛中 90℃下干燥 3h, 450℃焙烧 3h, 得到催化剂 C-9。

实施例 10

按照实施例 1 的方法，不同的是分子筛的含量为 16%，MoS₂ 和 NiS 含量不变，氧化铝载体含量相应减少，得到催化剂 C-10。

对比例 1

(1) 将 Y 型分子筛与氧化铝粉、硝酸、淀粉、去离子水混合均匀，其中 Y 型分子筛：氧化铝粉：硝酸：淀粉：去离子水的质量比为 8:92:4:3:60，然后混捏、挤条成型，然后在 80℃干燥 10 小时，在 650℃焙烧 3 小时，得到改性氧化铝载体，其中 Y 型分子筛的含量为 8%。

(2) 将磷钼酸和硝酸镍的混合溶液浸渍到步骤 (1) 制备的改性氧化铝载体中，然后在 90℃干燥 3 小时，在 450℃焙烧 3 小时，然后进行硫化处理，硫化温度为 320℃，硫化压力为 3.0MPa，硫化时间为 4h，然后在 N₂ 气氛中降至室温，得到催化剂 DC-1。

催化剂 DC-1 中各组分重量百分比为：MoS₂ 为 20%，NiS 为 4.8%，Y 分子筛含量为 6%，其余为氧化铝。

对比例 2

(1) 将硝酸钴和偏钨酸铵的溶液浸渍到氧化铝载体，然后在氮气气氛中 90℃干燥 3h，然后采用含有 1.5 体积% H₂S 的氢气进行硫化处理，硫化温度为 320℃，硫化压力为 3.0MPa，硫化时间为 4h，然后在 N₂ 气氛中降至室温，得到催化剂前驱体。

(2) 将氢氧化钠、硅溶胶、偏铝酸钠和乙二胺加入到去离子水中，其中各组分摩尔比为 n(SiO₂):n(Al₂O₃):n(Na₂O):n(乙二胺):n(H₂O)=12:1:6:3:180，搅拌至形成均一溶胶，即 Y 分子筛的前驱体，再和步骤 (2) 制备的催化剂前驱体混合，然后在 130℃、1.0MPa、pH=8.5 条件下水热处理 15h；然后过滤、去离子水洗涤三次，在氮气气氛中 90℃下干燥 3h 得到催化剂 DC-2。

催化剂 DC-2 中各组分重量百分比为：WS₂ 为 24%，CoS 为 4.8%，Y 分子筛为 5.0%，其余为氧化铝载体。

对比例 3

(1) 将含 30wt% 葡萄糖的溶液浸渍到氧化铝载体中, 然后在 N_2 气氛中 $90^\circ C$ 干燥 4 小时, $300^\circ C$ 焙烧 3 小时, 得到预处理载体。

(2) 将硝酸钴和偏钨酸铵的溶液浸渍到步骤 (1) 制备的预处理载体, 然后在氮气气氛中 $80^\circ C$ 干燥 3h, $400^\circ C$ 焙烧 3h, 得到催化剂前驱体。

(3) 将氢氧化钠、硅溶胶、偏铝酸钠和乙二胺加入到去离子水中, 其中各组分摩尔比为 $n(SiO_2):n(Al_2O_3):n(Na_2O):n(乙二胺):n(H_2O)=12:1:6:3:180$, 搅拌至形成均一溶胶, 即 Y 分子筛的前驱体, 再和步骤 (2) 制备的催化剂前驱体混合, 然后在 $130^\circ C$ 、 $1.0MPa$ 、 $pH=8.5$ 条件下水热处理 15h; 然后过滤、去离子水洗涤三次, 在氮气气氛中 $90^\circ C$ 下干燥 3h, $450^\circ C$ 焙烧 3h, 然后采用含有 1.5 体积% H_2S 的氢气进行硫化处理, 硫化温度为 $320^\circ C$, 硫化压力为 $3.0MPa$, 硫化时间为 4h, 然后在 N_2 气氛中降至室温, 得到催化剂 DC-3。

催化剂 DC-3 中各组分重量百分比为: WS_2 为 24%, CoS 为 4.8%, Y 分子筛为 5.0%, 其余为氧化铝载体。

以上实施例和对比例中, 以硅元素计, 分子筛直接与第 VIB 族金属硫化物作用的量占分子筛总量的比例列于表 1 中。

表 1

催化剂编号	预处理载体中碳含量, wt%	分子筛直接与第 VIB 族金属硫化物作用的比例, %
C-1	6.2	74
C-2	5.1	81
C-3	6.7	86
C-4	6.7	82
C-5	9.5	76
C-6	8.2	83
C-7	8.9	75
C-8	5.8	68
C-9	同实施例 1	66
C-10	同实施例 1	62
DC-1	-	35

DC-2	-	51
DC-3	8.2	57

应用例 1

本应用例说明本发明提供的催化剂对于柴油多环芳烃的加氢性能。

采用的评价原料油是由中石化某炼厂提供的柴油原料，其主要性质如下：馏程 200-380℃，硫含量为 1.5wt%，氮含量为 580μg/g，单环芳烃含量为 20wt%，多环芳烃含量为 26wt%。采用 200mL 的固定床加氢装置分别对实施例和对比例提供的催化剂进行加氢反应性能评价。评价反应条件为：操作压力 6.4MPa，反应温度 370℃，氢/油体积比 600:1，体积空速是 1.2h⁻¹，反应 100h 的评价结果见表 2。

表 2

催化剂 编号	产品分布, m%			
	石脑油收率, % (45-200℃)	柴油收率, % (200-360℃)	柴油中单环芳 烃含量, %	柴油中多环芳 烃含量, %
C-1	9.1	85.9	41.2	4.8
C-2	12.1	82.9	40.6	5.4
C-3	18.5	76.5	42.2	3.8
C-4	13.1	81.9	40.9	5.1
C-5	11.3	84.7	39.7	6.3
C-6	13.1	82.9	41.8	4.2
C-7	10.2	83.8	38.9	7.1
C-8	8.8	90.2	40.2	5.8
C-9	8.7	88.3	40.1	5.9
C-10	7.9	89.1	39.9	6.1
DC-1	0.7	98.1	28.7	17.3
DC-2	1.0	95.9	29.8	16.2
DC-3	3.2	94.8	33.8	12.2

应用例 2

本应用例说明本发明提供的催化剂对于催化柴油多环芳烃的加氢性能。

采用的评价原料油是由中石化某炼厂提供的催化柴油，其主要性质如下：馏程 200-380℃，硫含量为 2.5wt%，氮含量为 1050μg/g，单环芳烃含量为 20wt%，多环芳烃含量为 55wt %。采用 200mL 的固定床加氢装置分别对实施例 2、3、4 提供的催化剂进行加氢反应性能评价。评价反应条件为：操作压力 8.4MPa，反应温度 360℃，氢/油体积比 800:1，体积空速是 1.0h⁻¹，反应 100h 的评价结果见表 3。

表 3

催化剂 编号	产品分布, m%			
	石脑油收率, % (45-200℃)	柴油收率, % (200-360℃)	柴油中单环芳 烃含量, %	柴油中多环芳 烃含量, %
C-2	6.1	92.6	59.3	8.4
C-3	12.5	86.5	60.4	6.8
C-4	7.1	91.8	58.6	8.1

权利要求书

1、一种加氢催化剂，其特征在于，所述加氢催化剂为硫化态加氢催化剂，包括载体以及分子筛和活性组分，所述活性组分包括第 VIII 族金属元素中的至少一种和第 VIB 族金属元素中的至少一种，所述加氢催化剂采用 TEM-EDS 方法表征，以硅元素计，分子筛直接与第 VIB 族金属硫化物作用的量占分子筛总量的比例为 60-100%。

2、根据权利要求 1 所述的催化剂，其中，以硅元素计，分子筛直接与第 VIB 族金属硫化物作用的量占分子筛总量的比例为 65%-95%，优选为 70%-90%，更优选为 80%-90%。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的催化剂，其中，以催化剂的总重量为基准，分子筛的含量为 1-20wt%，优选为 1-12wt%，更优选为 1.5-8wt%；

优选地，以催化剂的总重量为基准，第 VIB 族金属硫化物以硫化物计的含量为 10-30wt%，优选 15-28wt%；第 VIII 族金属硫化物以硫化物计的含量为 2-10wt%，优选 4-8wt%。

4、根据权利要求 1-3 中任意一项所述的催化剂，其中，第 VIB 族金属元素为 Mo 和/或 W，第 VIII 族金属元素为 Co 和/或 Ni；

优选地，所述分子筛选自 Y 型分子筛、ZSM-5 分子筛、 β 型分子筛和 MCM-41 分子筛中的至少一种；

优选地，所述载体选自氧化铝、氧化硅、氧化钛和氧化锆中的至少一种，优选为氧化铝。

5、一种加氢催化剂的制备方法，其特征在于，该方法包括以下步骤：

(1) 以含有机助剂的溶液浸渍载体，在惰性气氛下干燥和焙烧得到预处理载体；

(2) 通过浸渍法向所述预处理载体引入第 VIB 族金属盐和第 VIII 族金属盐，然后进行硫化，得到催化剂前驱体；

(3) 向所述催化剂前驱体引入分子筛，然后进行干燥和焙烧。

6、根据权利要求 5 所述的制备方法，其中，所述预处理载体中碳含量为 3-20wt%，优选为 5-10wt%；

优选地，步骤 (1) 所述有机助剂的碳原子数为 2-10，优选所述有机助剂含有羟基和/或羧基，更优选所述有机助剂选自乙二醇、丙三醇、丁二醇、戊二醇、

醋酸、柠檬酸、葡萄糖、丙二酸、丁二酸和戊二酸中的至少一种。

7、根据权利要求 5 所述的制备方法，其中，所述载体选自氧化铝、氧化硅、氧化钛和氧化锆中的至少一种，优选为氧化铝；

优选地，第 VIB 族金属为 Mo 和/或 W，第 VIII 族金属为 Co 和/或 Ni；

优选地，第 VIB 族金属盐和第 VIII 族金属盐的用量使得制得的催化剂中，以催化剂的总重量为基准，第 VIB 族金属硫化物以硫化物计的含量为 10-30wt%，优选 15-28wt%；第 VIII 族金属硫化物以硫化物计的含量为 2-10wt %，优选 4-8wt %。

8、根据权利要求 5-7 中任意一项所述的制备方法，其中，步骤（2）所述硫化为干法硫化或湿法硫化；

优选地，干法硫化采用的为硫化氢，湿法硫化采用的湿法硫化剂为二硫化碳、二甲基二硫醚、甲基硫醚和正丁基硫醚中的至少一种；

优选地，步骤（2）所述硫化的条件包括：硫化压力为 3.2-6.4MPa，硫化温度为 250-400℃，硫化时间为 4-12h，氢气的流量为 2-25mL·min⁻¹·g⁻¹。

9、根据权利要求 5-8 中任意一项所述的制备方法，其中，所述催化剂前驱体和分子筛的用量使得制得的催化剂中，以催化剂的总重量为基准，分子筛的含量为 1-20wt%，优选为 1-12wt%，更优选为 1.5-8wt%；

优选地，所述分子筛选自 Y 型分子筛、ZSM-5 分子筛、β 型分子筛和 MCM-41 分子筛中的至少一种。

10、根据权利要求 5-9 中任意一项所述的制备方法，其中，步骤（3）向所述催化剂前驱体引入分子筛的方法采用如下至少一种方式进行：

（a）将所述催化剂前驱体与分子筛前驱体进行水热处理，在惰性气氛下进行步骤（3）所述干燥、焙烧；

（b）在溶剂存在下，将所述催化剂前驱体与球磨后的分子筛进行混合，然后进行步骤（3）所述干燥、焙烧。

11、根据权利要求 10 所述的制备方法，其中，

方式（a）中，所述分子筛前驱体包括硅源和/或铝源、沉淀剂、模板剂和水混合后形成的凝胶；

优选地，所述水热处理的条件包括：温度为 90-200℃，压力为 0.1-2MPa，

pH 为 7.5-9, 时间为 5-48 小时;

优选地, 方式(b)中, 球磨后的分子筛的粒径为 0.1-10nm, 更优选为 0.1-5nm。

12、权利要求 1-4 中任意一项所述的加氢催化剂或者权利要求 5-11 中任意一项制备方法制得的加氢催化剂在油品加氢中的应用, 优选在油品加氢精制、油品加氢改质、加氢裂化或者特种油加氢精制中的应用, 进一步优选在多环芳烃加氢饱和反应中的应用。

13、一种油品加氢反应的方法, 包括将油品与权利要求 1-4 中任意一项所述的加氢催化剂或者权利要求 5-11 中任意一项制备方法制得的加氢催化剂接触反应;

优选地, 所述油品中含有多环芳烃, 所述加氢反应包括多环芳烃加氢饱和反应;

优选地, 反应的条件包括: 压力为 1-12MPa, 氢分压占总压比例优选为 50%-90%; 油品体积空速为 $0.1-10\text{h}^{-1}$, 反应温度为 200-400°C, 氢油体积比为 10-1000: 1。

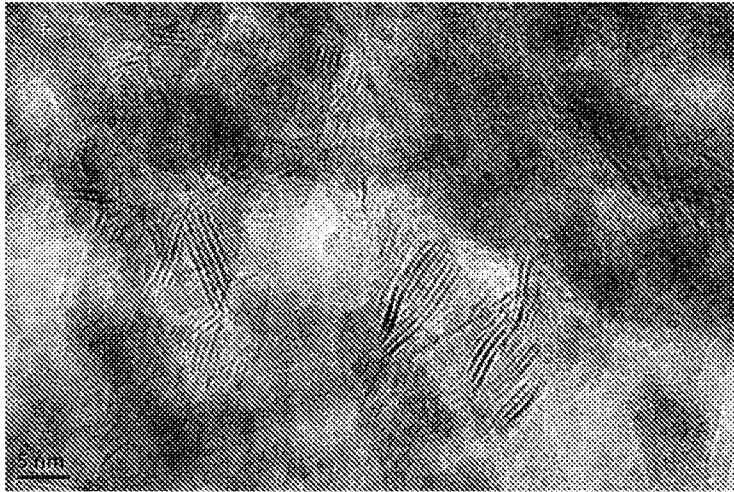


图 1

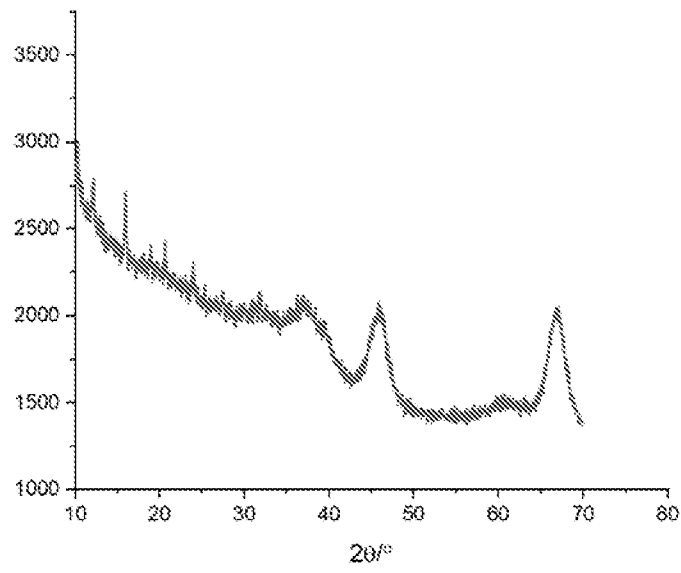


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/127557

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01J 29/03(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNTXT VEN CJFD: 加氢催化剂, 硫化态, 载体, 分子筛, 活性金属, hydrogeneration catalyst, sulfurized state, carrier, molecular sieve, active metal, VIIB group, VIII group		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 109569699 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORP.; SINOPEC RESEARCH INSTITUTE OF PETROLEUM PROCESSING) 05 April 2019 (2019-04-05) description, paragraphs 6-19	1-13
A	CN 111760585 A (SINOCEM QUANZHOU PETROCHEMICAL CO., LTD.; SINOCEM QUANZHOU ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 13 October 2020 (2020-10-13) entire document	1-13
A	FR 2778341 A1 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 12 November 1999 (1999-11-12) entire document	1-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 14 December 2022		Date of mailing of the international search report 11 January 2023
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/CN2022/127557

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	109569699	A	05 April 2019	None	
CN	111760585	A	13 October 2020	None	
FR	2778341	A1	12 November 1999	US	2002082165 A1 27 June 2002
				JP	2000051695 A 22 February 2000
				EP	0955089 A1 10 November 1999
				US	6207870 B1 27 March 2001
				BR	9901495 A 11 April 2000

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/127557

<p>A. 主题的分类</p> <p>B01J 29/03 (2006.01) i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>														
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>B01J</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNXTX VEN CJFD:加氢催化剂, 硫化态, 载体, 分子筛, 活性金属, hydrogeneration catalyst, sulfurized state, carrier, molecular sieve, active metal, VIIB group, VIII group</p>														
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CN 109569699 A (中国石油化工股份有限公司 中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院) 2019年4月5日 (2019 - 04 - 05) 说明书第6-19段</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 111760585 A (中化泉州石化有限公司 中化泉州能源科技有限责任公司) 2020年10月13日 (2020 - 10 - 13) 全文</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>FR 2778341 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE) 1999年11月12日 (1999 - 11 - 12) 全文</td> <td>1-13</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	CN 109569699 A (中国石油化工股份有限公司 中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院) 2019年4月5日 (2019 - 04 - 05) 说明书第6-19段	1-13	A	CN 111760585 A (中化泉州石化有限公司 中化泉州能源科技有限责任公司) 2020年10月13日 (2020 - 10 - 13) 全文	1-13	A	FR 2778341 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE) 1999年11月12日 (1999 - 11 - 12) 全文	1-13
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求												
A	CN 109569699 A (中国石油化工股份有限公司 中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院) 2019年4月5日 (2019 - 04 - 05) 说明书第6-19段	1-13												
A	CN 111760585 A (中化泉州石化有限公司 中化泉州能源科技有限责任公司) 2020年10月13日 (2020 - 10 - 13) 全文	1-13												
A	FR 2778341 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE) 1999年11月12日 (1999 - 11 - 12) 全文	1-13												
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>														
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>														
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2022年12月14日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2023年1月11日</p>												
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>经德伍</p> <p>电话号码 (86-10)62084794</p>												

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2022/127557

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	109569699	A	2019年4月5日	无			
CN	111760585	A	2020年10月13日	无			
FR	2778341	A1	1999年11月12日	US	2002082165	A1	2002年6月27日
				JP	2000051695	A	2000年2月22日
				EP	0955089	A1	1999年11月10日
				US	6207870	B1	2001年3月27日
				BR	9901495	A	2000年4月11日